

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-151968

(43)公開日 平成5年(1993)6月18日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 4/42

4/06

識別記号

T

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-314667

(22)出願日 平成3年(1991)11月28日

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72)発明者 宮坂 幸次郎

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72)発明者 依田 清人

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72)発明者 岡山 定司

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内

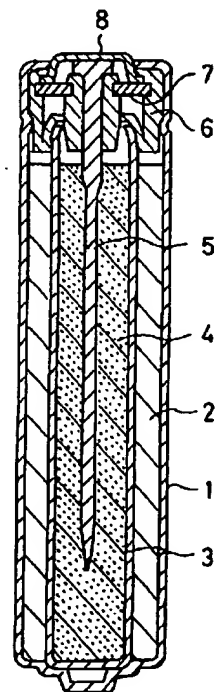
(74)代理人 弁理士 猪股 祥晃

(54)【発明の名称】 アルカリ電池

(57)【要約】

【目的】本発明は、ガス発生が少なく、放電特性のバラツキが少ない無公害アルカリ電池を提供することにある。

【構成】本発明は、アルカリ電解液及び亜鉛負極からなるアルカリ電池において、前記亜鉛負極が水銀、カドミウム並びに鉛を含まない亜鉛粉であって、その亜鉛粒子の表面に亜鉛粉に対して0.005wt%から0.5wt%のビスマスが付着させ、更にフッ素系界面活性剤を亜鉛粉に対して0.05wt%以下含有することを特徴とするものである。本発明のように亜鉛粉の表面にビスマスが付着させると、電池製造工程での筒状セパレータへのゲル状亜鉛負極の充填量がバラツかず、したがって、放電特性もバラツかず、ビスマスがインジウムと同じように防食作用があるので、ガス発生量の少ない無公害アルカリ電池を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ電解液及び亜鉛負極からなるアルカリ電池において、前記亜鉛負極が水銀、カドミウム並びに鉛を含まない亜鉛粉であって、その亜鉛粒子の表面に亜鉛粉に対して0.005wt%から0.5wt%のビスマスが付着させ、更にフッ素系界面活性剤を亜鉛粉に対して0.05wt%以下含有することを特徴とするアルカリ電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアルカリ電池に係わり、特に水銀、カドミウム及び鉛を含まない亜鉛粉を負極作用物質として用いたアルカリ電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】亜鉛を負極作用物質としたアルカリ電池は、貯蔵中あるいは部分放電後に水素ガスを発生する。これは亜鉛の腐食によるものなので、従来のアルカリ電池では亜鉛に鉛、インジウム、ビスマス、アルミニウム等を添加した合金にするとともに水銀を亜鉛に対して0.15wt%から0.6wt%を加え、亜鉛粉表面をアマルガム化して水素過電圧を上げて電池内での水素ガス発生を抑制していた。

【0003】最近の低公害・無公害化への社会的要望に應えるために、水銀、カドミウム及び鉛を含まない亜鉛表面にインジウムを付着させ、更に有機化合物を添加して電池内での水素ガス発生を抑制したアルカリ電池が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、表面にインジウムを付着させた亜鉛粉で調製したゲル状・亜鉛負極は、インジウムの付着量に比例して粘度が高くなり、電池製造工程での筒状セパレータへの充填の際、その充填量がバラツキ、その結果として、電池の放電特性値をバラツカせるという問題があった。

【0005】この理由として亜鉛粉表面に付着したインジウムは、亜鉛粉同士をくっつける結着剤の作用をし、同じ作用のある水銀とは異なり、固体であるので亜鉛粉同士のすべりが悪く、そのためゲル状亜鉛負極の粘度を上昇させ、それによってゲル状亜鉛負極の充填量をバラツかせているものと考えられる。

【0006】本発明は、前記の問題点を解決するためになされたもので、その目的はゲル状亜鉛負極の粘度の上昇を抑え、ガス発生が少なく、放電特性のバラツキが少なく無公害アルカリ電池を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明はアルカリ電解液及び亜鉛負極からなるアルカリ電池において、前記亜鉛負極が水銀、カドミウム並びに鉛を含まない亜鉛粉であって、その亜鉛粒子の表面に亜鉛粉に対して0.005wt%から0.5wt%の

ビスマスを付着させ、更にフッ素系界面活性剤を亜鉛粉に対して0.05wt%以下含有することを特徴とする。

## 【0008】

【作用】本発明によれば、亜鉛粉の表面にインジウムではなくビスマスを付着させると、インジウムの場合と異なり、亜鉛粉同士のくっつきがないので、ゲル状亜鉛負極での粘度上昇がなく、電池製造工程での筒状セパレータへのゲル状亜鉛負極の充填量がバラツかず、したがって、放電特性もバラツかず、ビスマスがインジウムと同じように防食作用があるので、ガス発生量の少ないアルカリ電池を得ることができる。

【0009】そのビスマスの付着方法は、弱酸性水溶液中に亜鉛粉を分散させ、その中にビスマス可溶塩水溶液を滴下し、イオン化傾向の差によってビスマスを亜鉛粉表面に析出させる。ビスマスの付着量は亜鉛粉に対して0.005wt%から0.5wt%の範囲が適切である。この付着量範囲外でもゲル状亜鉛負極での粘度上昇はないが、ガス発生抑制効果はこの付着量範囲より少なくても多くても小さくなる。

【0010】また、ビスマスのガス発生抑制作用を補助するフッ素系界面活性剤は、水で希釈してゲル状亜鉛負極に0.05wt%（亜鉛粉に対して）以下になるように添加した。その添加量は少なくとも添加しただけの効果はある。しかし、0.05wt%より多くなるとガス発生抑制効果は大きくなるが、その反面放電特性に悪い影響をあたえる。

## 【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。

（実施例1）まず、水銀、カドミウム及び鉛を含まず、ビスマス0.05wt%、インジウム0.05wt%並びにアルミニウム0.01wt%を含む粒径100～300μmの亜鉛粉1kgを、1wt%硫酸水溶液に加え、攪拌機でかき混ぜながら、ビスマスを1ml中に1mg含む1wt%硝酸水溶液50mlを少しづつ滴下し、イオン化傾向の差を利用して亜鉛粉表面にビスマスを均一に付着させ、水洗脱水後乾燥させる。この亜鉛粉表面にはビスマスが0.005wt%付着していることになる。この亜鉛粉65重量部にゲル化剤のポリアクリル酸0.6重量部を加え、汎用混合器で均一混合し、次いで、酸化亜鉛を3.5wt%溶解した35wt%苛性カリ水溶液35重量部が収容された混合器に、前記混合物を徐々に添加すると共に攪拌・混合して均一なゲル状混合物とし、更にフッ素系界面活性剤としてパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物の1wt%溶液を亜鉛粉に対して0.005wt%になるように添加して攪拌・混合し、均一なゲル状亜鉛負極を調製した。

【0012】このようにして得られたゲル状亜鉛負極を用いて図1に示すJIS規格LR6形（単3形）アルカ

リ電池を組立てた。同図において、1は正極端子を兼ねる有底円筒形の金属缶である。金属缶1内には、円筒状に加圧形成した正極合剤2が充填されている。正極合剤2は、二酸化マンガン粉末とカーボン粉末を混合し、これを金属缶1内に収納し所定の圧力で中空円筒状に加圧成形したものである。また、正極合剤2の中空部には、アセタール化ポリビニルアルコール繊維の不織布からなる有底円筒状のセパレータ3を介して前記方法で製造したゲル状亜鉛負極4が充填されている。ゲル状亜鉛負極4内には、真鍮製の負極集電棒5が、その上端部をこのゲル状負極4より突出するように挿着されている。負極集電棒5の突出部外周面及び金属缶1の上部内周面には二重環状のポリアミド樹脂からなる絶縁ガasket6が配設されている。この絶縁ガasket6の二重環状の間にはリング状の金属板7が配設され、かつ、この金属板7には負極端子を兼ねる帽子形の金属封口板8が集電棒5の頭部に当接するように配設されている。そして、金属缶1の開口縁を内方に屈曲させることによりガasket6及び金属封口板8で金属缶1内を密封口している。

【0013】(実施例2~4)ビスマスの付着量を、亜鉛粉に対して0.01wt%、0.1wt%並に0.5wt%にするために、ビスマスを1ml中に1mg、10mg並びに50mg含む1wt%硝酸水溶液を各々100ml使用した以外は、実施例1と同様にして実施例2~4のJIS規格LR6形(単3形)アルカリ電池を組立てた。

【0014】(実施例5~8)ビスマスの付着量を、亜鉛粉に対して0.1wt%とし、フッ素系界面活性剤の添加量を、亜鉛粉に対して0.001wt%、0.005wt%、0.01wt%、並に0.05wt%とした以外は、実施例1と同様にして実施例5~8のJIS規格LR6形(単3形)アルカリ電池を組立てた。

【0015】(比較例1~4)ビスマスの代わりにインジウムを亜鉛粉に対して、0.005wt%、0.01wt%、0.1wt%並に0.5wt%に付着させるために、インジウムを1ml中に0.5mg、1mg、10mg並びに50mg含む1wt%硝酸水溶液を各々100ml使用した以外は、実施例1と同様にして比較例1~4のJIS規格LR6形(単3形)アルカリ電池を組立てた。

【0016】(比較例5)亜鉛粉に水銀0.15wt%、鉛0.05wt%、ビスマス0.05wt%及びインジウム0.02wt%とを含み、粒径100~300 $\mu$ mのものを、フッ素系界面活性剤を用いなかった以外は、実施例1と同様にして比較例5のJIS規格LR6形(単3形)アルカリ電池を組立てた。

【0017】(比較例6、7)ビスマスの付着量を、亜鉛粉に対して0.001wt%並びに1.0wt%にするために、ビスマスを1ml中に0.1mg並びに10

0mg含む1wt%硝酸水溶液を各々100ml使用した以外は、実施例1と同様にして比較例6、7のJIS規格LR6形(単3形)アルカリ電池を組立てた。

【0018】(比較例8)ビスマスの付着量を亜鉛粉に対して0.1wt%とし、フッ素系界面活性剤の添加量を、亜鉛粉に対して0.1wt%とした以外は、実施例1と同様にして比較例8のJIS規格LR6形(単3形)アルカリ電池を組立てた。

【0019】このようにして得られた100個/例の各電池900個については、各々のゲル状亜鉛負極を筒状セパレーターに充填する際、個々の電池について充填前後の重量を測定し、それらの重量の差からゲル状亜鉛負極の充填量を算出した。

【0020】また、同様にして得られた10個/例の各電池90個について、負荷抵抗10 $\Omega$ を接続し、20℃で連続放電を行い、終止電圧0.9Vまでの放電持続時間を測定した。

【0021】更に、同様にして得られた20個/例の各電池180個を60℃恒温槽中に貯蔵し、1ヶ月後と3ヶ月後に、それぞれ10個/例を取り出し、水中で分解することによって貯蔵中に発生した水素ガスを捕集測定した。これらの結果を表1、表2に示した。ここで各欄の左側の数値は、それぞれの平均値、カッコ内の数値は、そのバラツキの範囲を表している。表1、表2から明らかなように、本実施例1~8で製造されたゲル状亜鉛負極を用いて組立てられた電池は、比較例1~4の電池に比べ、ゲル状亜鉛負極の充填量のバラツキが小さい、したがって、20℃での10 $\Omega$ 負荷の連続放電の放電持続時間もバラツキが小さいことが分る。

【0022】このことは、本実施例1~8で製造されたゲル状亜鉛負極は、その構成成分である亜鉛粉の表面にインジウムの代わりにビスマスを付着させたことにより、インジウムを付着させた場合と異なり、亜鉛粉同士の結着がないので、亜鉛粉同士のすべりが悪くならず、出来上がったゲル状亜鉛負極の粘度を上昇させないので、ゲル状亜鉛負極の充填量のバラツキが小さく、放電持続時間のバラツキも小さくなったものである。また、比較例6、7の電池と実施例1~4の電池とをそのガス発生量について比較すると、比較例の電池の方が多くなっている。このことは、防食剤として亜鉛の表面に付着させるビスマスの量が亜鉛粉に対して0.005wt%から0.5wt%の範囲が適切であることを意味する。そして、比較例8の電池と実施例5、6の電池とを比較すると、フッ素系界面活性剤の添加率が亜鉛粉に対して0.1wt%の場合(比較例8)は、ゲル状亜鉛負極の充填量のバラツキ程度は同じであり、ガス発生量は比較例8の方がややすぐれているが、放電持続時間は比較例は短い。実施例6のようにフッ素系界面活性剤の添加率非常に少ないと、ガス発生量はやや増える傾向にあるが、充填量、放電持続時間のバラツキについては効果が

あることが分かる。また、このことは、フッ素系界面活性剤の添加率は、亜鉛粉に対して0.05wt%以下の範囲が適切であり、それ以上の添加率では放電持続時間を短くするので、添加率としては不適切であることを意\*

\*味する。

【0023】

【表1】

	防食剤付着量 wt (%)	フッ素系 界面活性剤 添加率 wt (%)	ゲル状亜鉛 負極充填量 (g)	放電持続時間 (時間)	60℃貯蔵時のガス発生量 (cc)	
					1ヶ月後	3ヶ月後
実施例 1	Bi:0.005	0.005	5.7(5.6~5.8)	17.5 (17.2~17.8)	1.0(0.9~1.2)	2.1(2.0~2.3)
2	0.01	0.005	5.7(5.6~5.8)	17.4 (17.3~17.8)	0.9(0.8~1.1)	2.0(1.9~2.2)
3	0.1	0.005	5.7(5.6~5.8)	17.5 (17.3~17.8)	0.9(0.8~1.0)	2.0(1.8~2.1)
4	0.5	0.005	5.7(5.5~5.8)	17.4 (17.3~17.7)	1.0(0.8~1.1)	2.0(1.9~2.1)
実施例 5	Bi:0.1	0.001	5.7(5.6~5.8)	17.4 (17.2~17.8)	0.9(0.8~1.0)	2.0(1.9~2.1)
6	0.1	0.0005	5.7(5.6~5.8)	17.5 (17.2~17.8)	1.1(0.9~1.4)	2.3(2.1~2.5)
7	0.1	0.01	5.7(5.6~5.8)	17.5 (17.2~17.8)	0.9(0.8~1.0)	2.0(1.8~2.1)
8	0.1	0.05	5.7(5.6~5.8)	17.4 (17.2~17.7)	0.8(0.7~1.0)	1.9(1.8~2.0)

【0024】

※ ※【表2】

	防食剤付着量 wt (%)	フッ素系 界面活性剤 添加率 wt (%)	ゲル状亜鉛 負極充填量 (g)	放電持続時間 (時間)	60℃貯蔵時のガス発生量 (cc)	
					1ヶ月後	3ヶ月後
比較例 1	In:0.005	0.005	5.7(5.5 ~ 5.8)	17.5 (17.0 ~ 17.9)	1.0(0.9 ~ 1.1)	2.1(1.9 ~ 2.2)
2	0.01	0.005	5.7(5.4 ~ 5.8)	17.5 (16.8 ~ 17.9)	0.9(0.8 ~ 1.1)	2.0(1.9 ~ 2.1)
3	0.1	0.005	5.7(5.3 ~ 5.8)	17.3 (16.5 ~ 18.0)	1.0(0.8 ~ 1.1)	2.0(1.8 ~ 2.1)
4	0.5	0.005	5.6(5.2 ~ 5.9)	17.1 (16.0 ~ 18.3)	1.1(0.9 ~ 1.2)	2.1(2.0 ~ 2.2)
比較例 5	0	0	5.7(5.6 ~ 5.8)	17.5 (17.3 ~ 17.8)	1.0(0.9 ~ 1.2)	2.1(1.9 ~ 2.2)
比較例 6	B1:0.001	0.005	5.7(5.6 ~ 5.8)	17.5 (17.3 ~ 17.8)	1.4(1.3 ~ 1.5)	3.1(2.9 ~ 3.2)
7	1.0	0.005	5.7(5.6 ~ 5.8)	17.2 (17.0 ~ 17.5)	1.5(1.3 ~ 1.6)	3.2(3.1 ~ 3.4)
比較例 8	0.1	0.1	5.7(5.6 ~ 5.8)	16.5 (16.2 ~ 16.9)	0.9(0.8 ~ 1.0)	1.9(1.8 ~ 2.0)

【0025】更に、本実施例1～8の電池は、比較例5の電池に比べ、ゲル状亜鉛負極の充填量のバラツキ程度、放電持続時間及びガス発生量ともほとんど同等であることから、従来の水銀0.15wt%、鉛0.05wt%、ビスマス0.05wt%及びインジウム0.02wt%を含む亜鉛粉を用いて製造した電池と何等遜色のない電池であることが分る。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、\*50

\*放電持続時間のバラツキが小さく、ガス発生量の少ない無公害なアルカリ電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例であるアルカリ電池の断面図。

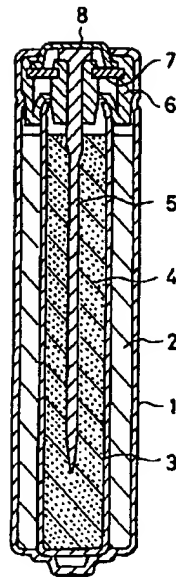
【符号の説明】

1…金属缶、2…正極合剤、3…セパレータ、4…ゲル状負極、5…負極集電棒、6…絶縁ガスケット、7…金属板、8…金属封口板。

(6)

特開平5-151968

【図1】



CLIPPEDIMAGE= JP405151968A  
PAT-NO: JP405151968A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05151968 A  
TITLE: ALKALINE BATTERY

PUBN-DATE: June 18, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
MIYASAKA, KOJIRO  
YODA, KIYOTO  
OKAYAMA, TEIJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME  
TOSHIBA BATTERY CO LTD

COUNTRY  
N/A

APPL-NO: JP03314667  
APPL-DATE: November 28, 1991

INT-CL\_(IPC): H01M004/42; H01M004/06

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a pollution-free alkaline battery, which generates less gas and presents less dispersion in the discharge characteristics.

CONSTITUTION: An alkaline battery comprises an alkaline electrolytic solution and a zinc negative electrode consisting in zinc powder not containing cadmium and lead, and bismuth in 0.005-0.5wt.% of zinc powder is attached to the surfaces of the zinc grains, in which a fluoric surface active agent is included in an amount 0.05wt.% or less of the zinc powder. Owing to bismuth attachment to the surfaces of the zinc powder, the filling amount of gel-form zinc negative electrode in a cylindrical separator in the battery manufacturing process does not present any dispersion, and the discharging characteristics are accordingly free of dispersion, and a pollution-free alkaline battery with less gas generation is accomplished because of the anti-corrosion effect of bismuth in the same manner as indium.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the alkaline cell using the zinc powder which does not contain mercury, cadmium, and lead as a negative-electrode active substance with respect to an alkaline cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] The alkaline cell which made zinc the negative-electrode active substance generates hydrogen gas during storage or after a partial discharge. Since this was based on the zinc powder, in the conventional alkaline cell, it added 0.15wt% to 0.6wt% for mercury to zinc while it was made into the alloy which added lead, an indium, a bismuth, aluminum, etc. to zinc, it amalgamated the zinc powder front face, raised the hydrogen overvoltage, and had inhibited hydrogen gas occurrence within a cell with it.

[0003] In order to meet the social request to latest low pollution and pollution-free-izing, an indium is made to adhere to the zinc front face which does not contain mercury, cadmium, and lead, and the alkaline cell which added the organic compound further and inhibited hydrogen gas occurrence within a cell is proposed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in proportion to the coating weight of an indium, viscosity became high, and the shape of gel and the zinc negative electrode prepared with the zinc powder which made the indium adhere to a front face had a problem of the fill making the electric discharge



weighted solidity of a cell vary as variation and its result at the time of the restoration to the tubed

separator in a cell manufacturing process.

[0005] Unlike the mercury with the same operation, since it is a solid-state, the indium which adhered to the zinc powder front face as this ground acts the binder which puts zinc powder together, it is bad, therefore

the viscosity of a gel-like zinc negative electrode is raised and the skid of zinc powder is considered with

making the fill of a gel-like zinc negative electrode vary by it.

[0006] By having been made in order that this invention might solve the aforementioned trouble, and the

purpose suppressing elevation of the viscosity of a gel-like zinc negative electrode, there are few gassings

and they are to offer the pollution-free alkaline cell with little variation in an electric discharge property.

[0007]

[Means for Solving the Problem] in order to attain the above-mentioned purpose, in the alkaline cell which

consists of the alkali electrolytic solution and a zinc negative electrode, this invention is zinc powder with

which the aforementioned zinc negative electrode does not contain mercury, cadmium, and lead, and

adheres a 0.005wt% to 0.5wt% bismuth to the front face of the zinc grain to zinc powder -- making -- further

-- a fluorochemical surfactant -- zinc powder -- receiving -- less than [ 0.05wt% ] -- it is characterized by

containing

[0008]

[Function] Since according to this invention zinc powder adheres unlike the case of an indium, there is no

viscosity elevation by the gel-like zinc negative electrode, the fill of the gel-like zinc negative electrode to

the tubed separator in a cell manufacturing process does not vary, since there is no \*\*, therefore an

electric discharge property does not vary, either but there is a corrosion prevention operation like [ a

bismuth ] an indium when not an indium but a bismuth is made to adhere to the front face of zinc powder,

the alkaline cell with few amounts of gassings can be obtained.

[0009] The adhesion technique of the bismuth distributes zinc powder in the acescence aqueous solution,

trickles a bismuth soluble salt water solution into it, and makes a zinc powder front face separate a bismuth

according to the difference of an ionization tendency. The domain of 0.005wt% to 0.5wt% is suitable for the

coating weight of a bismuth to zinc powder. this coating weight -- although there is no viscosity elevation  
by the gel-like zinc negative electrode even when it is out of range, even if there are more gassing  
suppression effects at least than this coating-weight domain, they become small  
[0010] moreover, the fluorochemical surfactant with which a gassing suppression operation of a bismuth is  
assisted -- water -- diluting -- a gel-like zinc negative electrode -- 0.05wt% (as opposed to zinc powder) -- it  
added so that it might become below There is only an effect which added the addition at least. However, if  
it increases more than 0.05wt%, the gassing suppression effect will become large, but on the other hand it  
will have bad influence on an electric discharge property.

[0011]

[Example] Hereafter, this invention is explained in detail based on an example.  
Mercury, cadmium, and lead are not included probably. Bismuth 0.05wt%, (Example 1)  
adding 1kg of zinc  
powder with a particle size [ containing indium 0.05wt% and aluminum 0.01wt% ] of  
100-300 micrometers to  
the 1wt% sulfuric-acid aqueous solution, and stirring it with an agitator 50ml of the 1wt% nitric-acid  
aqueous solutions which contain 1mg of bismuths in 1ml is dropped little by little, a  
bismuth is made to  
adhere to a zinc powder front face uniformly using the difference of an ionization tendency, and it is made  
to dry after rinsing dehydration. this zinc powder front face -- a bismuth -- 0.005wt% -- it  
will have adhered

The polyacrylic-acid 0.6 weight section of a gelling agent is added to this zinc powder 65 weight section,  
and uniform mixture is carried out with a general-purpose mixer. subsequently a zinc oxide -- 3.5wt% -- to  
the mixer with which the melted 35wt% caustic-potash aqueous-solution 35 weight section was held While  
the aforementioned mixture is added gradually, do churning and mixture of and it considers as uniform  
gel-like mixture. Furthermore, as a fluorochemical surfactant, it added so that it might become 0.005wt% to  
zinc powder, and churning and mixture of the 1wt% solution of a perfluoro alkyl ethylene oxide addition  
product were done, and the uniform gel-like zinc negative electrode was prepared.  
[0012] Thus, the JIS LR6 type (single 3 type) alkaline cell shown in drawing 1 using the obtained gel-like  
zinc negative electrode was assembled. In this drawing, 1 is the metal can of the closed-end cylindrical

shape which serves as a positive-electrode terminal. the positive electrode which carried out pressurization  
 formation into the metal can 1 at the shape of a cylinder -- it fills up with the mixture 2 a positive electrode --  
 a mixture 2 mixes the manganese dioxide powder and carbon powder, contains this in a metal can 1, and it  
 carries out a pressing to the shape of a hollow cylinder by the predetermined pressure moreover, a positive  
 electrode -- the centrum of a mixture 2 is filled up with the gel-like zinc negative electrode 4 manufactured  
 by the aforementioned technique through the separator 3 of the shape of a closed-end cylinder which  
 consists of a nonwoven fabric of an acetalization vinylon In the gel-like zinc negative electrode 4, the  
 negative-electrode current collection rod 5 made from a brass is inserted so that the upper-limit section may  
 be projected from this gel-like negative electrode 4. The insulating gasket 6 which becomes the lobe  
 periphery side of the negative-electrode current collection rod 5 and the up inner skin of a metal can 1 from  
 double annular polyamide resin is arranged. The ring-like metal plate 7 is arranged between the double  
 annular sections of this insulating gasket 6, and it is arranged by this metal plate 7 so that the metal  
 obturation plate 8 of a hat form which serves as a negative-electrode terminal may contact the head of the  
 current collection rod 5. And the seal opening of the inside of a metal can 1 is carried out with the gasket 6  
 and the metal obturation plate 8 by making the opening edge of a metal can 1 crooked in the inner direction.

[0013] (Examples 2-4) The JIS LR6 type (single 3 type) alkaline cell of examples 2-4 was assembled like the  
 example 1 except having used the bismuth the [ the 0.1wt% average ], in order to carry out the coating  
 weight of a bismuth to 0.5wt% 0.01wt% to zinc powder, and having used respectively 1mg, 10mg, and  
 100ml of the 1wt% nitric-acid aqueous solutions included 50mg into 1ml.

[0014] (Examples 5-8) The JIS LR6 type (single 3 type) alkaline cell of examples 5-8 was assembled the [ the  
 average ] like the example 1 except having made the coating weight of a bismuth into 0.1wt% to zinc  
 powder, and having made the addition of a fluorochemical surfactant into 0.05wt% 0.01wt% 0.0005wt%  
 0.001wt% to zinc powder.

[0015] (Examples 1-4 of a comparison) In order to make an indium adhere to 0.5wt% 0.01wt% 0.005wt% to zinc powder instead of a bismuth, a [ the 0.1wt% average ] The JIS LR6 type (single 3 type) alkaline cell of the examples 1-4 of a comparison was assembled like the example 1 except having used respectively 0.5mg, 1mg, 10mg, and 100ml of the 1wt% nitric-acid aqueous solutions included 50mg for the indium into 1ml.

[0016] (Example 5 of a comparison) The JIS LR6 type (single 3 type) alkaline cell of the example 5 of a comparison was assembled like the example 1 except having not used a fluorochemical surfactant for zinc powder lead 0.05wt% mercury 0.15wt% using the thing with a particle size of 100-300 micrometers including bismuth 0.05wt% and indium 0.02wt%.

[0017] (Examples 6 and 7 of a comparison) The JIS LR6 type (single 3 type) alkaline cell of the examples 6 and 7 of a comparison was assembled like the example 1 except having used the bismuth, in order to carry out the coating weight of a bismuth to 0.001wt% and 1.0wt% to zinc powder, and having used respectively 0.1mg and 100ml of the 1wt% nitric-acid aqueous solutions included 100mg into 1ml.

[0018] (Example 8 of a comparison) The JIS LR6 type (single 3 type) alkaline cell of the example 8 of a comparison was assembled like the example 1 except having made the coating weight of a bismuth into 0.1wt% to zinc powder, and having made the addition of a fluorochemical surfactant into 0.1wt% to zinc powder.

[0019] Thus, when filling up a tubed separator with each gel-like zinc negative electrode about each [ which were obtained / 100 //example ] 900 cells, the weight before and behind restoration was measured about each cell, and the fill of a gel-like zinc negative electrode was computed from the difference of those weights.

[0020] Moreover, about each [ which were obtained similarly / ten //example ] 90 cells, 10 ohms of load resistance were connected, continuous discharge was performed at 20 degrees C, and the electric discharge persistence time to termination voltage 0.9V was measured.

[0021] Furthermore, each [ which were obtained similarly / 20 //example ] 180 cells were stored into 60 degree-C thermostat, the example was taken out in ten pieces /after (one month and three months),

respectively, and uptake measurement of the hydrogen gas generated during storage was carried out by decomposing underwater. These results were shown in Table 1 and Table 2. In the numeric value on the left-hand side of each card column, each average and the numeric value in a parenthesis express the domain of the variation here. The cell assembled using the gel-like zinc negative electrode manufactured by this examples 1-8 is understood that variation is [ the variation in the fill of a gel-like zinc negative electrode / the electric discharge persistence time of continuous discharge with a parvus, therefore a 10ohm load of 20 degrees C ] small compared with the cell of the examples 1-4 of a comparison so that clearly from Table 1 and Table 2.

[0022] The gel-like zinc negative electrode from which this was manufactured by this examples 1-8 Since there is no binding of zinc powder unlike the case where an indium is made to adhere by having made the bismuth adhere to the front face of the zinc powder which is the constituent instead of an indium Since the skid of zinc powder does not become bad and viscosity of the done gel-like zinc negative electrode is not raised, the variation in the fill of a gel-like zinc negative electrode is small, and the variation in the electric discharge persistence time also becomes small. Moreover, if the cell of the examples 6 and 7 of a comparison is compared with the cell of examples 1-4 about the amount of gassings, the direction of the cell of the example of a comparison increases. The amount of the bismuth to which this is made to adhere on the surface of zinc as anticorrosives means that the domain of 0.005wt% to 0.5wt% is suitable to zinc powder. And although the amount of gassings is a little excellent in the direction of the example 8 of a comparison, the example of a comparison of the electric discharge persistence time is short [ in 0.1wt% (example 8 of a comparison), the variation grade of the fill of a gel-like zinc negative electrode has the the same rate of addition of a fluorochemical surfactant to zinc powder, and ], when the cell of the example 8 of a comparison is compared with the cell of examples 5 and 6. When few [ in the rate emergency of addition of a fluorochemical surfactant ] like an example 6, although it tends to increase a little, about the variation in

a fill and the electric discharge persistence time, as for the amount of gassings, it turns out that it is effective. Moreover, this means that it is unsuitable as a rate of addition since the domain not more than 0.05wt% is suitable for the rate of addition of a fluorochemical surfactant and it shortens the electric discharge persistence time at the rate of addition beyond it to zinc powder.

[0023]

[Table 1]

[0024]

[Table 2]

[0025] furthermore, the cell of this examples 1-8 -- the cell of the example 5 of a comparison -- comparing -- the variation grade, the electric discharge persistence time, and the amount of gassings of a fill of a gel-like zinc negative electrode -- \*\*\*\*\* -- an equivalent thing shows that they are the cell manufactured using the zinc powder containing bismuth 0.05wt% and indium 0.02wt%, and the cell which is equal in any way lead 0.05wt% the conventional mercury 0.15wt%

[0026]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the variation in the electric discharge persistence time is small, and can offer the pollution-free alkaline cell with few amounts of gassings.

[Translation done.]